

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07156349 A**

(43) Date of publication of application: **20.06.1995**

(51) Int. Cl **B32B 27/32**

**B29C 49/04, B29C 49/22, B32B 1/02, B32B 27/00, B32B 27/08,
B32B 27/36**

// B65D 1/09

B29K 23:00, B29K 67:00, B29L 9:00, B29L 22:00

(21) Application number: **05341735**

(22) Date of filing: **10.12.1993**

(71) Applicant: **KUREHA CHEM IND CO LTD
KUREHA PLAST KK**

(72) Inventor: **YOSHII JUNJI**

(54) MULTILAYER VESSEL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a multilayer vessel which has excellent heat resistance, surface gloss, transparency, gas barrier properties, etc., and dropping strength by extrusion blow molding.

CONSTITUTION: This multilayer vessel comprises an outer layer formed of a polyethylene terephthalate copolymer (a) having inherent viscosity (I.V.) of 1.0-1.5dl/g, a core layer formed of a gas barrier resin (b), and an inner layer formed of the copolymer (a) or polypropylene resin (c) obtained with a metallocene compound as a polymerization catalyst, and is obtained by extrusion blow molding.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-156349

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32	C	8115-4F		
B 2 9 C 49/04		7619-4F		
49/22		7619-4F		
B 3 2 B 1/02		7415-4F		

B 6 5 D 1/ 00

B

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-341735

(22) 出願日 平成5年(1993)12月10日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(71) 出願人 391049851

呉羽プラスチック株式会社

茨城県新治郡玉里村大字上玉里2221番地

(72) 発明者 吉井 詢二

千葉県野田市日の出町20-20

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 多層容器

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、表面光沢、透明性、ガスバリアー性などが良好で、しかも落下強度に優れた多層容器を、押出ブロー成形により得ること。

【構成】 固有粘度 (I. V.) が 1. 0 ~ 1. 5 d l / g のポリエチレンテレフタレート共重合体 (a) からなる外層、ガスバリアー性樹脂 (b) からなる芯層、及び前記ポリエチレンテレフタレート共重合体 (a) またはメタロセン化合物を重合触媒として得られたポリプロピレン系樹脂 (c) からなる内層を含有し、押出ブロー成形されてなることを特徴とする多層容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固有粘度（I. V.）が1.0～1.5 dl/gのポリエチレンテレフタレート共重合体（a）からなる外層、ガスバリアー性樹脂（b）からなる芯層、及び前記ポリエチレンテレフタレート共重合体

（a）またはメタロセン化合物を重合触媒として得られたポリプロピレン系樹脂（c）からなる内層を含有し、押出ブロー成形されてなることを特徴とする多層容器。

【請求項2】 ポリエチレンテレフタレート共重合体（a）が、1,4-シクロヘキサジメタノールまたはイソフタル酸を共重合成分として1～5モル%含有するものである請求項1記載の多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、押出ブロー成形されてなるボトル状の多層容器に関し、さらに詳しくは、耐熱性、表面光沢、透明性、ガスバリアー性などが良好で、しかも落下強度に優れた多層容器に関する。

【0002】

【従来の技術】ブロー成形（中空成形）によるプラスチック成形容器は、多層化することにより、ガスバリアー性などの単層では得られない性質が得られる。従来、例えば、ガスバリアー性に優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）を芯層とし、ポリプロピレン（PP）またはポリエチレンテレフタレート（PET）を内外層に配した多層ブロー成形容器が知られている。しかし、PPやPETは、溶融押出成形時に結晶化し易いため、押出ブロー成形（ダイレクトブロー成形）すると、白濁して透明性や表面光沢が損なわれる。そこで、これらの多層ブロー成形容器は、一般に、共押出延伸ブロー成形により製造されている。また、PET/ナイロンMXD6/PETの積層構造を有する多層容器を、共射出延伸ブロー成形により製造することも知られている。

【0003】ところが、このような延伸ブロー成形では、熱可塑性材料を押出または射出によって、プリフォームをつくり、このプリフォームを所定の金型内に移動し、ガラス転移点以上、融点以下で圧縮空気を吹き込み、膨張延伸して成形するため、工程が煩雑で、しかも成型機などの設備費がかさむという問題がある。これに対して、ダイレクトブロー成形では、押出機にて熱可塑性材料を加熱溶融し、円形ダイより円筒状にバリソンを押出したものを、直接に割り金型で挟み、溶融状態のまま圧縮空気を吹き込み、冷却した金型壁までブローし、冷却して成形するため、工程数が少なく、設備費も比較的安価である。

【0004】最近、ダイレクトブロー成形により、前記のような多層ブロー成形容器を製造する方法が提案されている。例えば、特公平4-60830号には、ダイレクトブロー成形により、シクロヘキサジメチレンテ

レフタレート/エチレンテレフタレート共重合ポリエステルを外層、プロピレン共重合樹脂を内層、EVOHを中間層とする多層容器を製造する方法が開示されている。しかし、該公報に記載の発明で使用されている共重合ポリエステルは、実際には、共重合成分としてシクロヘキサジメタノールをグリコール成分の約18モル%と高い割合で含有するものである。ところが、このようなシクロヘキサジメタノールの共重合割合が大きい共重合ポリエステルを使用した多層押出ブロー成形容器は、透明性や表面光沢が良好であるものの、落下強度に劣るものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、表面光沢、透明性、ガスバリアー性などが良好で、しかも落下強度に優れた多層容器を、押出ブロー成形により得ることにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、ガスバリアー性樹脂からなる層を芯層とする多層容器において、少なくとも外層に超高分子量のポリエチレンテレフタレート共重合体（PET共重合体）を用いることにより、多層押出ブロー成形によって、落下強度が顕著に優れた多層容器の得られることを見出した。

【0006】この超高分子量のPET共重合体は、例えば、共重合成分として1,4-シクロヘキサジメタノールまたはイソフタル酸を数モル%程度までの少割合で使用して重合し、さらに、固相重合によって重合度を上げて、超高分子材料として設計されたものである。また、内層としては、外層に用いたのと同じ超高分子量のPET共重合体を用いるか、あるいはメタロセン化合物を重合触媒として得られたポリプロピレン系樹脂を用いると、落下強度が優れていると共に、透明性が良好な多層容器を得ることができる。本発明の多層容器は、耐熱性、表面光沢、ガスバリアー性なども良好である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに到ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、固有粘度（I. V.）が1.0～1.5 dl/gのポリエチレンテレフタレート共重合体（a）からなる外層、ガスバリアー性樹脂（b）からなる芯層、及び前記ポリエチレンテレフタレート共重合体（a）またはメタロセン化合物を重合触媒として得られたポリプロピレン系樹脂（c）からなる内層を含有し、押出ブロー成形されてなることを特徴とする多層容器が提供される。

【0008】以下、本発明について詳述する。本発明で使用するPET共重合体は、重合度を上げて、超高分子量としたものであり、その固有粘度（I. V. 値）は、1.0～1.5 dl/g、好ましくは1.05～1.5 dl/gの範囲内にある高粘性PETである。ここで、I. V. 値は、ASTM D-2857に従って、p-

クロロフェノール/テトラクロロエタン (1/1重量%) 混合溶媒を使用し、30℃で測定した値である。通常のPET樹脂は、I. V. 値が0.80前後であるのに対して、本発明で使用する超高分子量PET共重合体は、共重合成分の種類と共重合割合を選択し、かつ、重合度を上げるにより、I. V. 値を1.0dl/g以上に高めたものである。

【0009】このようなPET共重合体は、テレフタル酸及びエチレングリコールの他に、共重合成分として1, 4-シクロヘキサジメタノールまたはイソフタル酸を1~5モル%、好ましくは1~4モル%、より好ましくは2~4モル%使用して共重合し、さらに、後重合 (post polymerization) 工程で固相重合するなどしてI. V. 値を高めることにより得ることができる。その他の共重合成分として、例えば、ジエチレングリコールなどを数モル%以下の割合で併用してもよい。

【0010】共重合成分のモル%は、1, 4-シクロヘキサジメタノールの場合、グリコール成分中のモル%を意味する。ただし、1, 4-シクロヘキサジメタノールをグリコール成分中に1~5モル%の割合で使用すると、得られたPET共重合体中の1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位の割合も、エチレンテレフタレート単位との合計中の1~5モル%となる。イソフタル酸の場合には、テレフタル酸とイソフタル酸の合計中のモル%を意味する。このモル%は、PET共重合体中におけるエチレンイソフタレート単位のエチレンテレフタレート単位との合計中のモル%と一致する。

【0011】このような超高分子量のPET共重合体としては、例えば、米国のイーストマンケミカル社のコダパック (Kodapak) PET 13339 [I. V. = 1.08; 1, 4-シクロヘキサジメタノール使用品]、日本ユニペット社のRD-383 [I. V. = 1.1; 1, 4-シクロヘキサジメタノール使用品] やRN-283 [I. V. = 1.1; イソフタル酸使用品]、アクゾ社のArnite Do6-300 [I. V. = 1.1; イソフタル酸使用品]、ヘキスト社のT-88 [I. V. = 1.1; イソフタル酸使用品]、ICI社のMelinar 5922c [I. V. = 1.1; イソフタル酸使用品]などを挙げることができる。これらの中でも、コダパックPET 13339 (1, 4-シクロヘキサジメタノール含有量=3.6モル%)、RD-383 (1, 4-シクロヘキサジメタノール含有量=3.6モル%)などが特に好ましい。

【0012】超高分子量のPET共重合体を多層容器の外層または外層及び内層に使用することにより、耐熱性、透明性、表面光沢などが良好であると共に、落下強度が顕著に優れた多層押出ブロー成形容器を得ることができる。押出ブロー成形された場合、超高分子量PET共重合体からなる層は、透明で非晶状態である。これに

対して、1, 4-シクロヘキサジメタノールまたはイソフタル酸を共重合成分として用いたPET共重合体であっても、その共重合割合が大きく、低重合度のPET共重合体を用いると、落下強度が低下する。例えば、イーストマンケミカル社の非晶性のPET共重合体であるコダール (Kodar) PET-G6763 (モノマー含有量=31モル%、I. V. = 0.75dl/g)を用いた場合には、落下強度が劣悪な多層押出ブロー容器しか得ることができない。

【0013】芯層に使用するガスバリア性樹脂としては、エチレン含有量が28~50モル%、好ましくは30~43モル%で、ケン化度が96%以上、好ましくは99%以上のエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、即ち、エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、あるいはナイロンMXD6などのポリアミド、EVOHとポリアミドとの混合物などを挙げることができるが、これらの中でも、特に、EVOHが好ましい。

【0014】内層としては、前記超高分子量のPET共重合体またはメタロセン化合物を重合触媒として得られたポリプロピレン系樹脂を使用する。前記した通り、内外層に超高分子量のPET共重合体を配置すると、耐熱性、透明性、表面光沢などが良好で、かつ、落下強度に優れた多層押出ブロー成形容器を得ることができる。メタロセン化合物を重合触媒として得られたポリプロピレン系樹脂を内層に使用すると、前記と同様の諸特性を有し、特に、落下強度及び透明性に優れた多層押出ブロー成形容器を得ることができる。

【0015】メタロセン化合物は、例えば、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ニッケル (Ni)、パラジウム (Pd)、ハフニウム (Hf)、白金 (Pt)などの4価の遷移金属に、1つまたはそれ以上のシクロペンタジエニル環あるいはその類縁体が配位子として存在する化合物であり、発見者の名前をとって、カミンスキー (Kaminsky) 触媒またはカミンスキー・シン (Kaminsky-Sinn) 触媒とも呼ばれている。また、活性点の性質が同じであるという特徴から、シングルサイト触媒または均一系触媒とも呼ばれている。

【0016】メタロセン化合物を触媒として重合したポリプロピレンは、分子量分布 (多分散度)、即ち、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が、通常、1.5~2.5程度であり、従来の触媒で重合すると4~10であるのに比べて、多分散度が非常に小さい。 M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)を用い、分子量既知のポリスチレンを標準物質として測定し、ユニバーサルキャリブレーション法により、算出することができる。このポリプロピレンは、低重合度のポリマーやオリゴマーの含有量が小さく、不純物の溶出量が少ないため、内層として好適である。また、メタロセン化合物を触媒として重合したポリプロピ

レンは、一般に、シンジオタクチック・ポリプロピレン（s-ポリプロピレン）である。

【0017】ポリプロピレン系樹脂は、ポリプロピレン単独重合体だけではなく、ポリプロピレンとエチレン、あるいはブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの α -オレフィンとの共重合体であってもよい。また、2種以上のメタロセン化合物を、それぞれ触媒として使用して製造された分子量やメルトフローレイト（MFR）の異なる2種以上のポリプロピレン系樹脂をブレンドした、バイモーダルまたは多モーダルの分子量分布を示すブレンド物を使用することもできる。ポリプロピレン系樹脂のMFRは、通常、2g/10分以上である。

【0018】外層と芯層、及び芯層と内層の間には、層間接着性がないか、極めて不十分であるため、通常、これらの間に接着性樹脂層（接着層）を設ける。接着性樹脂としては、汎用のものが使用でき、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物でグラフト変性された酸変性ポリオレフィン、あるいはコポリエステル、コポリアミド等が挙げられる。

【0019】本発明の多層容器の層構成は、接着層をも含めると、（1）PET共重合体層／接着層／ガスバリアー性樹脂層／接着層／PET共重合体層、（2）PET共重合体層／接着層／ガスバリアー性樹脂層／接着層／ポリプロピレン系樹脂層となる。各層の厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができるが、一般に、外層の厚みを全層の厚みの5～40%とし、芯層の厚みを全層の厚みの2～15%とすることが好ましい。また、リグラインド樹脂を用いた中間層を適宜配置してもよい。

【0020】本発明の多層容器は、複数の押出機と多層ダイを備えた公知の多層押出ブロー成形機を用いて、押出ブロー成形（ダイレクトブロー成形）することにより得ることができる。本発明の多層容器は、耐熱性、表面光沢、透明性、ガスバリアー性などが良好で、しかも落下強度が顕著に優れている。

【0021】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0022】【実施例1】複数の押出機と多層ダイを用いて、下記構成（外層／接着層／芯層／接着層／内層）のパリソンを押し出し、ダイレクトブロー方式のロータリー成型機により、内容積が500mlの多層押出ブローボトルを成形した。多層容器の目付けは、24gであった。なお、超高分子量のPET共重合体は、除湿型ドライヤーを用いて予備乾燥を充分に行った。

【0023】（1）外層：イーストマンケミカル製コダパックPET 13339、I. V. =1.08dl/g、コモノマー（1,4-シクロヘキサジメタノール）含有量=3.6mol%、結晶密度=1.4g/cm³、結晶融点=245℃、ガラス転移点=約80℃。

（2）芯層：（株）クラレ製、エパール-E P-F（エチレン含有量=32mol%、ケン化度=99%）。

（3）内層：外層と同じ樹脂。

（4）上記各層間の接着層：三井石油化学（株）製、アドマーSF-710（AT-469）層の厚み比は、外層より、20:1:2:1:20であった。

【0024】【実施例2】Mw/Mn=2.3、固有粘度 $[\eta]$ =1.40dl/g、MFR（JISK-6758）=3.4g/10分で、メタロセン化合物を触媒として用いて製造されたシンジオタクチック・ポリプロピレンを内層に使用したこと以外は、実施例1と同様にして、多層押出ブローボトルを作成した。

【0025】【比較例1】内外層に、非晶性PET共重合体であるイーストマンケミカル社のKodar PET-G6763 [I. V. =0.75dl/g、コモノマー（1,4-シクロヘキサジメタノール）含有量=31mol%]を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、多層押出ブローボトルを作成した。これらの多層押出ブローボトルの物性を表1に示した。

【0026】

【表1】

	光沢度 (%)	曇価 (%)	落下強度（破損率）			
			20℃		1℃	
			縦	横	縦	横
実施例1	85	23	0/10	0/10	0/10	1/10
実施例2	84	23	0/10	0/10	0/10	1/10
比較例1	84	24	3/10	6/10	6/10	8/10

【0027】物性の測定方法は、次の通りである。

（1）光沢度（グロス）及び曇価（ヘーズ）：JISK-7105に準拠して測定した。

（2）落下強度：JIS Z-1703に準じ、以下の方法によって測定した。ボトル10個に、水を充填して、キャッピングし、所定の温度にコントロールした

後、120cmの高さからコンクリートの床面上にボトルの底面（縦）及び側面（横）が当たるように1回ずつ落下させ、破損の有無を調べた。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも外層に、高粘性で超高分子量の結晶性ポリエステル（PET共重合

体)を用いることにより、押出ブロー成形によって、耐熱性、表面光沢、透明性、ガスバリアー性などが良好で、しかも落下強度に優れた多層容器を得ることができ

る。本発明の多層容器は、ケチャップ、マヨネーズなどの食品用の容器として好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00	H	8413-4 F		
27/08		8413-4 F		
27/36		7421-4 F		
// B 6 5 D 1/09				
B 2 9 K 23:00				
67:00				
B 2 9 L 9:00				
22:00				

特許庁長官 署名 押印

THIS PAGE BLANK (USPTO)